

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000106212
PUBLICATION DATE : 11-04-00

APPLICATION DATE : 28-09-98
APPLICATION NUMBER : 10273574

APPLICANT : YUASA CORP;

INVENTOR : NAKAGAWA HIROE;

INT.CL. : H01M 10/40 H01M 4/02

TITLE : LITHIUM BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium battery which has a long service life and stable battery performance by keeping the battery performance at a sufficient level, even during a high-rate discharge.

SOLUTION: In a lithium battery wherein a positive electrode and a negative electrode that contain at least electrode active materials, binders, and electrolytes are made to face opposite together via a separator containing a gelled electrolyte consisting of a polymer, a lithium salt, and an organic solvent, the gelled electrolyte in the separator differs in composition from the electrolyte of at least either of the positive and negative electrode, and the concentration of the lithium salt contained in the separator is set higher than that of the lithium salt contained in at least either of the positive or negative electrodes.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-106212

(P2000-106212A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000.4.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 5 H 0 2 9
4/02		4/02	B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-273574

(22) 出願日 平成10年9月28日 (1998.9.28)

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号

(72) 発明者 中川 裕江

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ

アサコーポレーション内

Fターム (参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK03 AL06

AM00 AM02 AM07 AM11 AM16

BJ04 CJ11 DJ04 DJ08 EJ12

HJ10

(54) 【発明の名称】 リチウム電池

(57) 【要約】

【目的】 ハイレート放電時にも電池性能を十分なレベルに保持し、長寿命で安定した電池性能を得ることができリチウム電池を提供することを目的とする。

【構成】 電極活物質と結着剤と電解質とを少なくとも含む正極および負極を、ポリマーとリチウム塩と有機溶媒からなるゲル電解質を含むセパレータを介して対向させたリチウム電池において、前記セパレータ中のゲル電解質組成と、前記正極および負極の内少なくとも一方の電解質組成とが異なるものであって、前記セパレータ中に含まれるリチウム塩濃度が、前記正極および負極の内少なくとも一方に含まれるリチウム塩濃度より高いリチウム電池とすることで、上記目的を達成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極活物質と結着剤と電解質とを少なくとも含む正極および負極を、ポリマーとリチウム塩と有機溶媒からなるゲル電解質を含むセパレータを介して対向させたリチウム電池において、前記セパレータ中のゲル電解質組成と、前記正極および負極の内少なくとも一方の電解質組成とが異なるものであって、前記セパレータ中に含まれるリチウム塩濃度が、前記正極および負極の内少なくとも一方に含まれるリチウム塩濃度より高いことを特徴とするリチウム電池。

【請求項2】 前記セパレータ中に含まれるリチウム塩濃度が、セパレータ中の電解質1リットルに対して0.7～2.5モルであり、かつ、前記正極および負極の内少なくとも一方に含まれるリチウム塩濃度が、電極中の電解質1リットルに対して0.5～1.5モルであることを特徴とする請求項1記載のリチウム電池。

【請求項3】 前記セパレータ中に含まれるリチウム塩濃度が、セパレータ中の電解質を構成する有機溶媒1リットルに対して0.7～2.5モルであり、かつ、前記正極および負極の内少なくとも一方に含まれるリチウム塩濃度が、電極中の電解質を構成する有機溶媒1リットルに対して0.5～1.5モルであることを特徴とする請求項1記載のリチウム電池。

【請求項4】 前記セパレータ中に含まれるゲル電解質が、リチウム塩と、有機溶媒と、リチウム塩を有機溶媒に溶解してなる電解液に対して親和性が高い構造を主に有するポリマーとからなることを特徴とする請求項1、2又は3記載のリチウム電池。

【請求項5】 前記セパレータ中に含まれるゲル電解質が、リチウム塩と、有機溶媒と、重合性官能基を分子鎖中に2個以上有するモノマーとの混合物を、硬化させることにより得られるものであることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載のリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム電池に関するもので、さらに詳しくは、リチウム電池のセパレータに用いるゲル電解質の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話、PHS、小型パーソナルコンピュータなどの携帯機器類は、エレクトロニクス技術の進展に伴って小型化、軽量化が著しく、これらの機器類に用いられる電源としての電池においても小型化、軽量化が求められるようになってきている。

【0003】このような用途に期待できる電池の1つとしてリチウム電池があるが、既に実用化されているリチウム一次電池に加えて、リチウム二次電池の実用化、高容量化、長寿命化のための研究が進められている。

【0004】上記した種々のリチウム電池は、いずれも円筒形あるいは角形が中心である。一方、リチウム一次

電池においては固体電解質を用い、プリント技術を応用した製法により、薄形状のものも実用化されている。このような技術を応用し、リチウム二次電池やリチウムイオン二次電池においても、固体またはゲル状電解質を用いた薄形状の電池の実用化のために、従来より各種の研究開発がなされている。

【0005】円筒形あるいは角形リチウム二次電池の場合、正極、負極、およびセパレータからなる極群を円筒形あるいは角形の電槽に挿入した後、液体状の電解液を注液するという工程を経て作製される。これに対し、固体電解質リチウム二次電池においては、正極と負極を固体あるいはゲル状の電解質を介して対向させた後、パッキングする方法で作製される。しかし、このような固体電解質電池は、円筒形あるいは角形電池に比較して、ハイレート充放電性能やサイクル寿命が短いという欠点があった。

【0006】この原因として、以下のような要因が挙げられる。すなわち、円筒形あるいは角形電池の場合、液体状の電解液を注液するため、電極およびセパレータ中のリチウムイオン伝導度が、一般に電池作動に必要なレベルと言われる $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ オーダーの確保が容易である。これに対し、固体電解質電池の場合、電解質が固体のため、リチウムイオン伝導度が液系に比較して低くならざるを得ず、有機溶媒を加えてゲル状にし、イオン伝導度を向上させたゲル電解質であっても、一般に $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ オーダーの確保は困難であった。そのため、充放電性能が劣るという欠点があった。

【0007】さらに、円筒形あるいは角形電池の場合、電極／セパレータ間の界面が固液界面であるため、界面抵抗は比較的低い。これに対し、固体電解質電池の場合、電極／セパレータ間の界面が固体同士の接触となるため、円筒形あるいは角形電池に比較して界面抵抗が高くならざるを得なかった。そのため、電極／セパレータ間のリチウムイオンの移動が阻害され、ハイレート充放電性能やサイクル寿命が短いという欠点があった。

【0008】そこで従来より、リチウムイオン伝導度を向上させたゲル電解質として、ポリエチレンオキシドをポリマー骨格に用い、これにリチウム塩および有機溶媒からなる電解液を加えたゲル電解質が最も広く検討されてきた。固体でありながらリチウムイオン伝導性を有するポリエチレンオキシドをポリマー骨格に用い、リチウム塩や有機溶媒との混合比を規定することにより、現在までに液系電解質に匹敵する $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ オーダーのリチウムイオン伝導度を実現しており、このゲル電解質を用いたリチウム電池は、ほぼ実用化レベルに至っている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記したようなポリエチレンオキシドを用いたリチウム電池は、ローレート放電時には十分な電池性能を示すが、ハイレ

ト放電時には、今なおリチウムイオン伝導度の向上および電極／電解質間の界面抵抗の低減が不足しており、電池性能を充分なレベルに保持することが困難であるという問題点があった。

【0010】本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、特殊な製造工程などを必要としなくてもセパレータ中のゲル電解質のイオン伝導度を $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ オーダーに保持し、電極とゲル電解質間のリチウムイオンのスムーズな移動を実現することにより、ハイレート放電時にも電池性能を充分なレベルに保持し、長寿命で安定した電池性能を得ることができるリチウム電池を提供することを目的としたものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は、電極活物質と結着剤と電解質とを少なくとも含む正極および負極を、ポリマーとリチウム塩と有機溶媒からなるゲル電解質を含むセパレータを介して対向させたリチウム電池において、前記セパレータ中のゲル電解質組成と、前記正極および負極の内少なくとも一方の電解質組成とが異なるものであって、前記セパレータ中に含まれるリチウム塩濃度が、前記正極および負極の内少なくとも一方に含まれるリチウム塩濃度より高いことを特徴とするものである。

【0012】特に、前記セパレータ中に含まれるリチウム塩濃度が、セパレータ中の電解質 1 リットルに対して 0.7～2.5 モルであり、かつ、前記正極および負極の内少なくとも一方に含まれるリチウム塩濃度が、電極中の電解質 1 リットルに対して 0.5～1.5 モルであることが望ましい。

【0013】もしくは、前記セパレータ中に含まれるリチウム塩濃度が、セパレータ中の電解質を構成する有機溶媒 1 リットルに対して 0.7～2.5 モルであり、かつ、前記正極および負極の内少なくとも一方に含まれるリチウム塩濃度が、電極中の電解質を構成する有機溶媒 1 リットルに対して 0.5～1.5 モルであることが望ましい。

【0014】また、本発明は、前記セパレータ中に含まれるゲル電解質が、リチウム塩と、有機溶媒と、リチウム塩を有機溶媒に溶解してなる電解液に対して親和性が高い構造を主に有するポリマーとからなることを特徴としたものである。

【0015】さらに、前記セパレータ中に含まれるゲル電解質が、リチウム塩と、有機溶媒と、重合性官能基を分子鎖中に 2 個以上有するモノマーとの混合物を、硬化させることにより得られるものであることが望ましい。

【0016】

【作用】本発明により、以下のような作用が期待できる。まず第 1 に、セパレータ中のゲル電解質組成と、正極および負極の内少なくとも一方の電解質組成とが異なるものであって、セパレータ中に含まれるリチウム塩濃

度を、正極および負極の内少なくとも一方に含まれるリチウム塩濃度より高くすることにより、充放電中の電極とゲル電解質間のリチウムイオンの移動の駆動力として、電荷移動だけでなく濃度拡散による移動が加わるため、電極とゲル電解質間のリチウムイオンのスムーズな移動を実現することができる。

【0017】第 2 に、セパレータ中に含まれるリチウム塩濃度が、セパレータ中の電解質 1 リットルに対して 0.7～2.5 モルであり、かつ、正極および負極の内少なくとも一方に含まれるリチウム塩濃度が、電極中の電解質 1 リットルに対して 0.5～1.5 モルであるように規定することにより、セパレータ中のゲル電解質のイオン伝導度が $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ オーダーに保持するとともに、電極とゲル電解質間のリチウムイオンのスムーズな移動を最適な条件で実現することができる。その結果、ハイレート放電時にも電池性能を充分なレベルに保持し、長寿命で安定した電池性能を得ることができる。

【0018】第 3 に、セパレータ中に含まれるリチウム塩濃度が、セパレータ中の電解質を構成する有機溶媒 1 リットルに対して 0.7～2.5 モルであり、かつ、前記正極および負極の内少なくとも一方に含まれるリチウム塩濃度が、電極中の電解質を構成する有機溶媒 1 リットルに対して 0.5～1.5 モルであるように規定することによっても、上記と同様の効果を得ることができる。

【0019】第 4 に、セパレータ中に含まれるゲル電解質が、リチウム塩と、有機溶媒と、リチウム塩を有機溶媒に溶解してなる電解液に対して親和性が高い構造を主に有するポリマーとからなるものとするにより、ポリマー骨格が電解液と容易にゲル化し、かつ、電池反応の進行に充分な電解液を保持することができる。その結果、安定した電池性能が得られるだけでなく、漏液などの危険性もない。第 5 に、セパレータ中に含まれるゲル電解質が、リチウム塩と、有機溶媒と、重合性官能基を分子鎖中に 2 個以上有するモノマーとの混合物を、硬化させることにより得られるものとするにより、モノマーが架橋硬化されることによりゲルが形成されるため、3 次元網目構造を持つゲル電解質となる。その結果、リチウムイオン伝導性や保液性を損なうことなく、機械的強度に優れたゲル電解質を得ることができる。

【0020】したがって、本発明は、以上の作用が相乗的に得られるため、信頼性に優れ、かつ、初期容量やハイレート充放電性能、サイクル寿命などに優れたリチウム電池を容易に提供することができるものである。

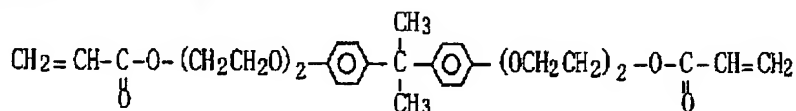
【0021】

【実施例】以下、本発明の詳細について、実施例に基づき説明する。

【0022】図 1 に本発明のリチウム電池の断面図を示す。図 1 において、1 は正極活物質であるコバルト酸リ

チウムを主成分とした正極合剤であり、アルミ箔からなる正極集電体3上に塗布されている。また、2は負極活物質であるカーボン主成分とした負極合剤であり、銅箔からなる負極集電体4上に塗布されている。また、前記正極合剤1と負極合剤2は、ゲル電解質からなるセパレータ5を介して積層されている。さらに、このようにして積層した極群をアルミラミネートフィルム6で覆い、四方を熱溶着により封止し、リチウム電池としたものである。

【0023】次に、上記構成のリチウム電池の製造方法を説明する。はじめに、正極合剤1は以下のようにして得た。まず、正極活物質であるコバルト酸リチウムと、



【0025】これに前記正極活物質シートを浸漬し、電解質溶液を含浸した。続いて、電解質溶液から正極活物質シートを取り出し、電子線照射によりモノマーを重合させてポリマーを形成させた。以上の工程により正極合剤1を得た。また、負極合剤2は負極活物質であるカーボンをを用い、負極集電体4に銅箔を用いる以外は前記正極合剤1と同様の方法により得た。

【0026】一方、セパレータ5は以下のようにして得た。まず、有機溶媒としてのγ-ブチロラクトン1リッ

導電剤であるアセチレンブラックを混合し、さらに結着剤としてポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を混合したものを正極集電体3であるアルミ箔上に塗布した後、乾燥し、合剤厚みが0.1mmとなるようにプレスすることにより、正極活物質シートを得た。次に、γ-ブチロラクトン1リットルに1モルのLiBF₄を溶解した電解液に化1で示される構造を持つアクリレートモノマーを混合した電解質溶液を作製した。

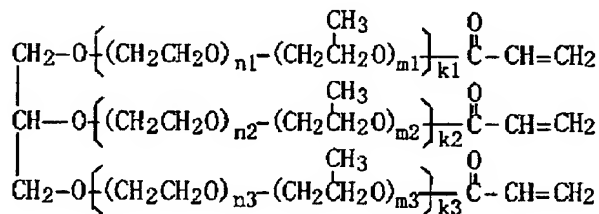
【0024】

【化1】

トルに2モルのリチウム塩であるLiBF₄を溶解した電解液に、化2で示される構造を持つ3官能アクリレートモノマーを混合し、正極合剤1上に塗布した後、電子線照射によりモノマーを重合させてポリマーを形成させ、ゲル状の電解質とした。以上の工程によりセパレータ5を得た。

【0027】

【化2】



(式中のk1~k3、m1~m3、n1~n3は1以上の整数)

【0028】以上のような原料および製法により作製した容量10mAhのリチウム電池を、本発明電池A1とした。

【0029】また、正極合剤1および負極合剤2に用いる電解液とセパレータ5に用いる電解液に表1に示すものを用い、その他の条件は本発明電池A1と同一の原料および製法により、容量10mAhのリチウム電池を作製し、本発明電池A2~A5、比較電池B1、B2とした。

【0030】

【表1】

電池 種類	セパレータ中の電解 質濃度 (mol/l)	電極中の電解質濃度 (mol/l)
A 1	2. 0	1. 0
A 2	1. 0	0. 7
A 3	0. 7	0. 5
A 4	2. 0	1. 5
A 5	2. 5	1. 5
B 1	1. 0	1. 0
B 2	0. 7	0. 7

【0031】なお、電解質濃度は、それぞれテブクロラクトン1リットル中の LiBF_4 の濃度を示す。

【0032】まず、本発明電池A1～A5、比較電池B1、B2に用いた、セパレータのゲル電解質のリチウムイオン伝導度の温度依存性を図2に示す。なお、図2におけるX軸は、絶対温度の逆数を1000倍したものである。また、X軸の第2軸には各測定点の摂氏温度を表示している。

【0033】図2から、本発明電池A1～A5、比較電池B1、B2に用いた、セパレータのゲル電解質のリチウムイオン伝導度は、少なくとも20℃付近では全て $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ オーダーを保持しており、また、低温下でもそれほど大きな温度依存性は示さないことが分かった。従って、これらの電解質を用いた本発明電池A1～A5、比較電池B1、B2のいずれも、少なくとも常温低レート充放電時の初期容量は、設計容量近くの性能が得られると予想される。

【0034】次に、これらの本発明電池A1～A5および比較電池B1、B2について、各種電流値で放電を行い、その結果得られた放電電流と放電容量の関係を図3に示す。なお、試験条件は、20℃の温度下で1mA（0.1CmA相当）の電流で終止電圧4.2Vまで充電した後、各種電流で終止電圧2.7Vまで放電したものであり、放電容量は1mAの電流で放電したときに得られた容量を100としたときのパーセントで示している。なお、本発明電池A1～A5および比較電池B1、B2のいずれも、放電電流1mAでの放電容量は、設計容量のほぼ95～100%が得られた。

【0035】図3から、放電電流5mAでは比較電池B2は放電電流1mAでの放電容量の30%程度の放電容量しか得られず、比較電池B1も放電電流1mAでの放電容量の50%程度の放電容量しか得られないのに対し、本発明電池A1～A5では放電電流5mAでも設計容量の85～90%の放電容量が得られることが分かった。

【0036】この原因として、以下の要因が考えられる。まず、比較電池B1、B2では、セパレータ中のゲル電解質組成と、正極および負極中のゲル電解質組成とが同一であるため、充放電中の電極とゲル電解質間のリチウムイオンの移動の駆動力は、電荷移動とごくわずかな濃度拡散だけである。このため、特にハイレート放電時には、電極とゲル電解質の界面でリチウムイオンの移動が律速となり、正極側のリチウムイオン不足の影響が大きく現れ、放電容量が十分得られない。一方、本発明電池A1～A5では、セパレータ中に含まれるリチウムイオン濃度が、電極中のリチウムイオン濃度より高いため、充放電中の電極とゲル電解質間のリチウムイオンの移動の駆動力として、電荷移動だけでなく濃度拡散による移動が加わる。従って、電極とゲル電解質間のリチウムイオンのスムーズな移動を実現することができ、ハイレート放電時にも正極側のリチウムイオンが十分供給されるため、放電容量が十分得られると考えられる。

【0037】さらに、これらの本発明電池の内A1、A2および比較電池の内B1について、充放電サイクル試験を行い、その結果得られたサイクル数と放電容量の関係を図4に示す。なお、試験条件は、20℃の温度下で1mAの電流で終止電圧4.2Vまで充電した後、1mAの電流で終止電圧2.7Vまで放電したものであり、放電容量は正極の設計容量を100としたときのパーセントで示している。

【0038】図4から、本発明電池A1、A2および比較電池B1のいずれも、充放電初期は設計容量のほぼ95～100%が得られており、いずれの電解質の組み合わせを用いても充放電初期においては良好に作動することが分かる。しかし、比較電池B1はサイクルを経過すると徐々に容量が低下し、150サイクル目に設計容量の50%を下回る。これに対し、本発明電池A1、A2は充放電初期より設計容量のほぼ100%が得られるだけでなく、さらに200サイクル経過後も若干の容量低下が見られるが、設計容量の80%以上の容量が保持されることが分かった。

【0039】この原因として、以下の要因が考えられる。まず、セパレータ中のゲル電解質が、前記化2で示される構造を持つ3官能アクリレートモノマーを重合させたポリマーを用いたものである。すなわち、ポリマー骨格が電解液との親和性が高いエチレンオキサイド構造およびプロピレンオキサイド構造を有し、3次元網目構造を持っているため、電解液と容易にゲル化し、かつ、

電池反応の進行に十分な電解液を保持することができる上、機械的強度に優れたゲル電解質である。そのため、充放電時にリチウムイオンおよび電解液の移動が繰り返しも、セパレータ中に十分なリチウムイオンおよび電解液が保持され、安定した電池性能が得られるだけでなく、漏液などの危険性もない。

【0040】これに加えて、本発明電池A1、A2では、上記と同じく、セパレータ中に含まれるリチウムイオン濃度が電極中のリチウムイオン濃度より高いため、電極とゲル電解質間のリチウムイオンの移動がスムーズである。そのため、本発明電池A1、A2では、充放電サイクル進行後もセパレータ中に十分なリチウムイオンおよび電解液が保持され、サイクル進行による容量の低下が抑制されるものと考えられる。

【0041】なお、本実施例においては、セパレータだけでなく、電極中の電解質にもゲル電解質を用いたが、本発明は電極中の電解質の形態を規制するものではない。従って、正極および負極のいずれか一方、あるいは両方ともが電極中の電解質に液状電解質を用いた場合にも、セパレータ中の電解質がゲル電解質である場合には、本発明の効果は有効に得ることができる。

【0042】

【発明の効果】上記したとおり本発明によれば、特殊な

製造工程などを必要としなくても初期容量およびハイレート充放電性能、サイクル寿命に優れたリチウム電池を提供することができるものであり、その工業的価値は大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウム電池の断面図である。

【図2】本発明電池A1～A5および比較電池B1、B2について、セパレータのゲル電解質のリチウムイオン伝導度の温度依存性を示した図である。

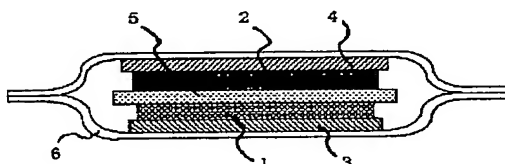
【図3】本発明電池A1～A5および比較電池B1、B2について、各種電流値で放電を行ったときの放電電流と放電容量の関係を示した図である。

【図4】本発明電池A1、A2および比較電池B1について、充放電サイクル試験を行ったときのサイクル数と放電容量の関係を示した図である。

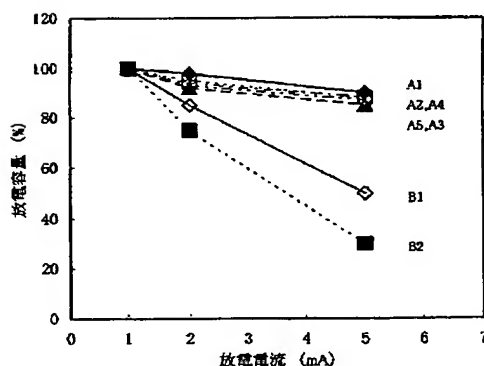
【符号の説明】

- 1 正極合剤
- 2 負極合剤
- 3 正極集電体
- 4 負極集電体
- 5 セパレータ
- 6 アルミラミネートフィルム

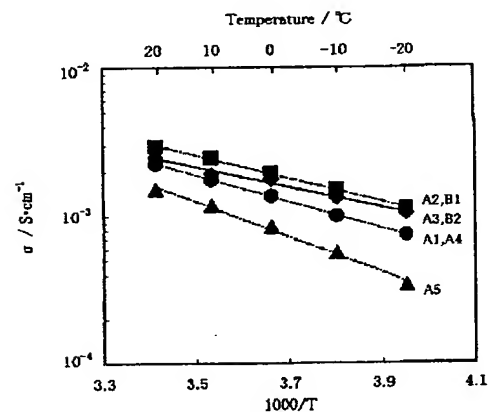
【図1】



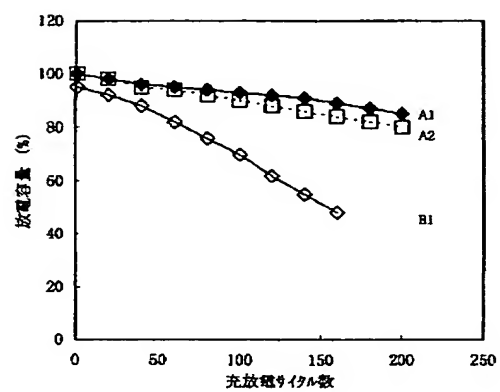
【図3】



【図2】



【図4】



THIS PAGE BLANK (USPTO)